

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年12月 7日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第347290号

出 願

Applicant(s):

日産自動車株式会社

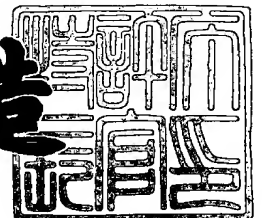


RECEIVED
JAN -9 2002
TC 3700 MAIL ROOM

2000年 9月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3070165

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM99-00150

【提出日】 平成11年12月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F01N 3/20

【発明の名称】 排気ガス浄化システム及びこれに用いる排気ガス浄化触媒

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社
社内

 【氏名】 山本 伸司

【特許出願人】

 【識別番号】 000003997

 【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

 【代表者】 ▲塙▼ 義一

【代理人】

 【識別番号】 100102141

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 的場 基憲

 【電話番号】 03-3357-5155

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 061067

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9810101

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化システム及びこれに用いる排気ガス浄化触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 内燃機関又は燃焼装置のガス通路の上流側に窒素酸化物と反応性の高い還元剤を生成する高反応性還元剤生成触媒を配置し、その下流側に還元剤により窒素酸化物を浄化する NO_x 浄化触媒を配置した排気ガス浄化システムであって、

上記高反応性還元剤生成触媒が、上記内燃機関又は燃焼装置から排出される排気ガス中の炭化水素を部分酸化し、主生成物として一酸化炭素と水素を生成する HC 改質触媒成分と、この HC 改質触媒成分で未反応の炭化水素と一酸化炭素及び排気ガス中の水分と酸素から水素を生成する CO 改質触媒成分と、を含むことを特徴とする排気ガス浄化システム。

【請求項 2】 上記高反応性還元剤生成触媒が、上記ガス通路の上流側に上記 HC 改質触媒成分を、下流側に上記 CO 改質触媒成分を有することを特徴とする請求項 1 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 3】 上記高反応性還元剤生成触媒と上記 NO_x 浄化触媒との間のガス通路に、二酸化窒素を生成する NO_2 生成触媒を設置して成ることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 4】 上記高反応性還元剤生成触媒の入口付近の排気ガス組成を、Z 値が断続的に 1.0 以下の炭化水素過剰雰囲気になるように制御することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 5】 上記内燃機関又は上記燃焼装置の外部から炭化水素及び／又は一酸化炭素を供給して上記 Z 値制御を行うことを特徴とする請求項 4 記載の排気ガス浄化触媒システム。

【請求項 6】 上記高反応性還元剤生成触媒で生成される還元剤が水素であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

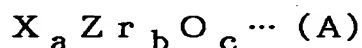
【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システムに用いる高反応性還元剤生成触媒であって、

上記 H C 改質触媒成分として、パラジウム及び／又は白金と、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のものを含み、

上記パラジウム及び／又は上記白金を 0. 1 ~ 5 0 g / L、上記アルカリ金属及び／又は上記アルカリ土類金属を 5 ~ 1 0 0 g / L の割合で含むことを特徴とする高反応性還元剤生成触媒。

【請求項 8】 上記 C O 改質触媒成分として、ロジウムを 0. 1 ~ 5 0 g / L、ジルコニウム酸化物を 1 0 ~ 3 0 0 g / L の割合で含むことを特徴とする請求項 7 記載の高反応性還元剤生成触媒。

【請求項 9】 上記ジルコニウム酸化物がアルカリ土類金属を含有し、このジルコニウム酸化物が次式 (A)



(式中の X は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種のアルカリ土類金属、 $a = 0. 0 1 \sim 0. 5$ 、 $b = 0. 5 \sim 0. 9 9$ 、 $a + b = 1$ 、 c は、上記 X 及び Zr の原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示す) を満足する組成であることを特徴とする請求項 8 記載の高反応性還元剤生成触媒。

【請求項 1 0】 上記 C O 改質触媒成分として、パラジウムを 0. 1 ~ 5 0 g / L、セリウム酸化物を 1 0 ~ 3 0 0 g / L の割合で含むことを特徴とする請求項 8 又は 9 記載の高反応性還元剤生成触媒。

【請求項 1 1】 請求項 3 ~ 6 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システムに用いる NO_2 生成触媒であって、

触媒成分として白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の貴金属元素と、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれた少なくとも 1 種のものを含んで成ることを特徴とする NO_2 生成触媒。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内燃機関や燃焼器等から排出される排気ガスを浄化するシステム及びこれに用いる排気ガス浄化触媒に係り、特に、排気ガス中の窒素酸化物(NO_x)を高効率で浄化する排気ガス浄化システムに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスに含まれる一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)及び窒素酸化物(NO_x)等を浄化する触媒やシステムとしては、理論空燃比で働く三元触媒やそれを用いた排気浄化システムが知られている。また、内燃機関の排気ガスが酸素過剰のときのように、窒素酸化物の浄化が三元触媒では不可能な場合の窒素酸化物の浄化方法としては、特許掲載第2600429号公報に示されているように、排気ガスが酸素過剰の時に NO_x を吸収させ、吸収させた NO_x を NO_x 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させて放出させ、浄化処理するという浄化システムが用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、かかる三元触媒を用いた排気浄化システムでの NO_x 浄化や特許掲載第2600429号公報に記載されているような浄化システムでは、吸収させた NO_x を脱離して浄化する時には、還元剤として HC や CO を用いており、これらの従来技術では、 NO_x を反応浄化させるためには HC と CO を浄化触媒に供給する必要がある。このため、 NO_x 以外の HC や CO をも十分に浄化して良好な排気ガス浄化を実現するには、 NO_x 浄化触媒での NO_x 浄化反応で消費されなかった未浄化分の HC 及び CO を浄化する必要があり、これの対応策としては、 NO_x 浄化触媒上で同時に酸化反応させて浄化させるか、 NO_x 浄化触媒の後段に三元触媒を配置して浄化する方法がある。

【0004】

しかしながら、かかる対応策では、 NO_x 浄化触媒や NO_x 浄化触媒の下流の三元触媒が排気流路のエンジンから離れた位置に配置されるため、排気ガスのガス温度が低下してしまい、 HC 及び CO 成分の十分な浄化性能が得られず、特にエンジン始動直後に排出される HC 及び CO 成分の浄化が困難になるという課題

があった。

また、上述の如く、吸収させた NO_x を放出させて浄化処理する時に、排気ガス中の HC 及び CO 成分を増加させて酸素濃度を低下させると、燃費向上効果が十分には得られなくなるという課題もあった。

【0005】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、酸素過剰で走行することによる燃費向上効果を十分に享有でき、且つ HC 及び CO 成分、特にエンジン始動直後の低温時であっても NO_x 浄化に適した還元剤を生成・供給して、排気ガス成分を効率良く浄化できるシステム及びこれに用いる排気ガス浄化触媒を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、 NO_x 浄化触媒の上流に所定の HC 改質触媒成分と CO 改質触媒成分とを含有する特定の高反応性還元剤生成触媒を配置し、排気ガス成分(HC 、 CO 、 H_2O 及び O_2)から生成した高反応性の還元剤、代表的には水素(H_2)を NO_x 浄化触媒に供給することにより、上記課題が解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明の排気ガス浄化システムは、内燃機関又は燃焼装置のガス通路の上流側に窒素酸化物と反応性の高い還元剤を生成する高反応性還元剤生成触媒を配置し、その下流側に還元剤により窒素酸化物を浄化する NO_x 浄化触媒を配置した排気ガス浄化システムであって、

上記高反応性還元剤生成触媒が、上記内燃機関又は燃焼装置から排出される排気ガス中の炭化水素を部分酸化し、主生成物として一酸化炭素と水素を生成する HC 改質触媒成分と、この HC 改質触媒成分で未反応の炭化水素と一酸化炭素及び排気ガス中の水分と酸素から水素を生成する CO 改質触媒成分と、を含むことを特徴とする。

【0008】

また、本発明の排気ガス浄化システムの好適形態は、上記高反応性還元剤生成

触媒が、上記ガス通路の上流側に上記HC改質触媒成分を、下流側に上記CO改質触媒成分を有することを特徴とする。

【0009】

更に、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、上記高反応性還元剤生成触媒と上記NO_x浄化触媒との間のガス通路に、二酸化窒素を生成するNO₂生成触媒を設置して成ることを特徴とする。

【0010】

更にまた、本発明の排気ガス浄化システムの更に他の好適形態は、上記高反応性還元剤生成触媒の入口付近の排気ガス組成を、Z値が断続的に1.0以下の炭化水素過剰雰囲気になるように制御することを特徴とする。

【0011】

また、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、上記内燃機関又は上記燃焼装置の外部から炭化水素及び／又は一酸化炭素を供給して上記Z値制御を行うことを特徴とする。

【0012】

更に、本発明の排気ガス浄化システムの更に他の好適形態は、上記高反応性還元剤生成触媒で生成される還元剤が水素であることを特徴とする。

【0013】

更にまた、本発明の高反応性還元剤生成触媒は、上述の如き排気ガス浄化システムに用いる高反応性還元剤生成触媒であって、

上記HC改質触媒成分として、パラジウム及び／又は白金と、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも1種のものを含み、

上記パラジウム及び／又は上記白金を0.1～50g/L、上記アルカリ金属及び／又は上記アルカリ土類金属を5～100g/Lの割合で含むことを特徴とする。

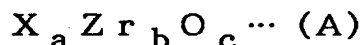
【0014】

また、本発明の高反応性還元剤生成触媒の好適形態は、上記CO改質触媒成分として、ロジウムを0.1～50g/L、ジルコニウム酸化物を10～300g

／Lの割合で含むことを特徴とする。

【0015】

更に、本発明の高反応性還元剤生成触媒の他の好適形態は、上記ジルコニウム酸化物がアルカリ土類金属を含有し、このジルコニウム酸化物が次式（A）



（式中のXは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種のアルカリ土類金属、 $a = 0.01 \sim 0.5$ 、 $b = 0.5 \sim 0.99$ 、 $a + b = 1$ 、 c は、上記X及びZrの原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示す）を満足する組成であることを特徴とする。

【0016】

更にまた、本発明の高反応性還元剤生成触媒の更に他の好適形態は、上記CO改質触媒成分として、パラジウムを0.1～50g/L、セリウム酸化物を10～300g/Lの割合で含むことを特徴とする。

【0017】

また、本発明のNO₂生成触媒は、上述の如き排気ガス浄化システムに用いるNO₂生成触媒であって、

触媒成分として白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属元素と、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種のものを含んで成ることを特徴とする。

【0018】

【作用】

本発明においては、内燃機関又は燃焼装置のガス通路の上流側に、HC改質触媒成分及びCO改質触媒成分を含む高反応性還元剤生成触媒を設置することにより、排気ガス成分（HC、CO、H₂O及びO₂）からNO_x浄化に好適な還元剤（H₂）を生成する。そして、生成したH₂を上記高反応性還元剤生成触媒の下流側に設置した、NO_x浄化触媒に供給することにしたため、NO_xを高効率で浄化処理できる。

更に、本発明の好適形態においては、NO_x浄化触媒の上流側に二酸化窒素（NO₂）生成触媒を配置したため、より低温時でもNO_xの浄化処理が実行でき

る。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の排気ガス浄化システム及びこれに用いる排気ガス浄化触媒について、図面を参照して詳細に説明する。

上述の如く、本発明の排気ガス浄化システムは、内燃機関又は燃焼装置のガス通路の上流側に高反応性還元剤生成触媒を設置し、その下流側に NO_x 浄化触媒を配置して成る。具体的には、図1に示すような排気ガス浄化システムを例示することができる。

【0020】

図1において、内燃機関の一例であるエンジン（Eng）からは、排気系のガス通路が延在して配設されており、このガス通路のエンジンの直後には、高反応性還元剤生成触媒1が配置され、その下流には、 NO_x 浄化触媒2が配置されている。

また、上記高反応性還元剤生成触媒1は、HC改質触媒成分1a及びCO改質触媒成分1bを含んで成る。

【0021】

上記高反応性還元剤生成触媒1では、図1に示したように、上記ガス通路の上流側に上記HC改質触媒成分1aを配置し、その下流側にCO改質触媒成分1bを配置することができる。この場合には、HC改質反応生成物や部分酸化反応生成物などの NO_x と反応性の高い還元剤、即ち H_2 の存在比率が高い還元剤を効率良く連続的に生成できるため好ましい。

【0022】

また、上記高反応性還元剤生成触媒1では、上記HC改質触媒成分1a及びCO改質触媒成分1bを個別で配置することや一体構造型で配置することが可能である。

例えば、図5に示すように、上記HC改質触媒成分1a及びCO改質触媒成分1bを1つのコンバーター内に直列且つ二段構造に配置することができる。この場合には、両触媒の配置（量、大きさ、距離など）を制御することで、各触媒が

促進できる反応、即ち、後述の(1)～(9)式の反応を促進できるため、排気ガスから H_2 を有効に生成できる。また、各触媒成分の機能が分離され反応場が好適な状態となるため、エンジン始動直後の低温時であってもかかる還元剤を高効率で生成できる。

一方、図6に示すように、上記HC改質触媒成分1a及びCO改質触媒成分1bを一体構造で配置することができる。この場合には、排気ガスの流れ方向や拡散方向を好適に対応させることで、両触媒の反応過程を促進し、排気ガスから H_2 を有効に生成できる。なお、同図に示したように、他のCO改質触媒成分1b'を付加することも可能であり、これにより、 H_2 生成を更に効率化することができる。

【0023】

なお、図1に図示していないが、上記高反応性還元剤生成触媒1と NO_x 浄化触媒2との間に NO_2 （二酸化窒素）生成触媒を配置することができる。この場合には、酸素過剰雰囲気中で NO_2 を生成し、排気ガス上流側で生成した H_2 を利用して、エンジン始動直後の低温時でも NO_x を有効に浄化処理できるので好ましい。

【0024】

本発明において、上述した触媒成分は、一体構造型の担体にコートして用いることが好ましい。特に、一体構造型担体としては、耐熱性材料からなるモノリス担体が好ましく、例えば、コーゼライトなどのセラミックスやフェライト系ステンレスなどの金属を材料とした担体を用いることができる。

【0025】

次に、上記各触媒成分で促進される反応について説明する。

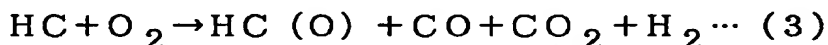
本実施形態の排気ガス浄化システムにおいては、まず、上流側の高反応性還元剤生成触媒1が排ガス中のHC及びCOを改質することにより、 NO_x 浄化触媒2の入口における排ガス中の H_2 比率を制御し、その後、下流側の NO_x 浄化触媒2が、 H_2 を主成分とする好適な還元剤を用いて NO_x 浄化反応を有意に進行させる。

この際、上記HC改質触媒成分1aは、排気ガス中のHCを部分酸化し、主生

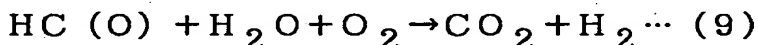
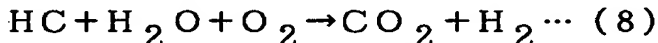
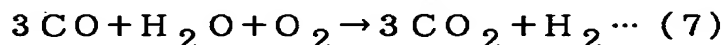
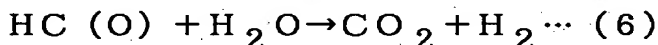
成物としてCOとH₂を生成する。一方、上記CO改質触媒成分1bは、HC改質触媒成分1aでは反応しないか又は反応不十分のHC及びCOと、排気ガス中のH₂O及びO₂とよりH₂を生成する。

【0026】

代表的には、上記HC改質触媒成分1aにおいて、次式(1)～(3)



に示す反応が促進され、上記CO改質触媒成分1bにおいて、次式(4)～(9)

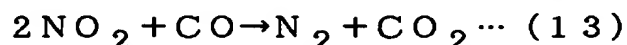
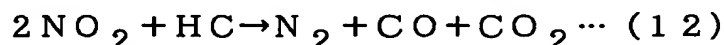
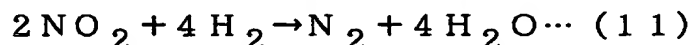
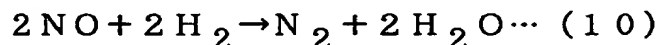


に示す反応が促進される。なお、上記式中の「HC(O)」は、HCの部分酸化物を示す。

以上のように、上記高反応性還元剤生成触媒1では、NO_x浄化触媒2の上流におけるH₂の酸化反応を抑制するとともに、HC・CO改質反応を促進する。

【0027】

また、排気ガス浄化システムに配置するNO_x浄化触媒2は、還元剤が供給された時にNO_xを還元浄化できれば十分であるが、NO_xを酸素過剰雰囲気中で酸化吸収できる触媒であることが好ましく、NO_x浄化触媒2は、次式(10)～(13)



に示す反応が促進される。

なお、上述の NO_2 生成触媒を設置して NO_2 を供給すれば、上記反応(12)及び(13)を促進できるので、エンジン始動直後などに $\text{HC} \cdot \text{CO}$ 改質触媒成分が未だ十分に活性化しておらず、 H_2 が少ないときでも NO_x 浄化を促進でき、よりいっそう低温からの NO_x 浄化を実現できる。

【0028】

更に、本実施形態では、上記エンジンから上記高反応性還元剤生成触媒1へ排出される排気ガス組成を、Z値が断続的に1.0以下の炭化水素過剰雰囲気であるリッチ雰囲気に制御することができ、この場合には、高反応性還元剤生成触媒1へ供給される排気ガス成分が HC 過剰のリッチ雰囲気を形成するため、上述の(1)～(3)、(5)、(6)、(8)及び(9)式の反応が積極的に行われ、更に H_2 を高効率で生成できる。ここで、Z値とは、一定量の燃料あたりに用いる空気量のことをいう。

【0029】

なお、上記Z値制御は、上記エンジンの外部から HC 及び／又は CO を供給できる手段により制御することが好ましく、例えば、上記高反応性還元剤生成触媒1の上流に HC 供給装置を設け、この装置を断続的にON/OFF制御することなどが挙げられる。

【0030】

ここで、上述した各触媒成分が、本実施形態の排気ガス浄化触媒システムにおいて機能する一連の触媒作用・反応プロセスの概要を図2に示す。同図においてCat. 1(左上)では、 HC 改質触媒成分1aが、エンジンアウトの排ガス中の CO の消費(浄化)を抑制するとともに、 HC を部分酸化し CO と H_2 を生成するプロセスを示している。また、Cat. 2(左下)では、 CO 改質触媒成分1bが、 CO の水蒸気改質により H_2 を生成するプロセスを示している。更に、Cat. 4(右下)では、 NO_x 浄化触媒2が、上流側の高反応性還元剤生成触媒1から供給される H_2 を利用して、 NO_x を浄化するプロセスを示している。なお、Cat. 3(右上)では、必要に応じて随時配置できる NO_2 生成触媒が、 NO_2 を生成して NO_x 浄化反応の促進を図るプロセスを示している。

【0031】

また、具体的には、例えば、図3（A）に示すように、本実施形態では三元触媒成分の組合せ及び配置を採用することもでき、この結果、上述の触媒作用・反応プロセスにより排気ガスが処理される。即ち、 H_2 の生成が促進されるとともに、 H_2 の消費が抑制され、下流の NO_x 浄化触媒に好適な還元剤を供給できる。

【0032】

これに対して、従来から三元触媒として広く知られているPt、Pd又はRh及びこれらの任意の組合せと、アルミナ、セリウム酸化物及びジルコニウム酸化物とを含む触媒を用いると、図3（B）に示すように、反応過程で H_2 の生成が起こり得るが、同時に H_2 の消費が進行してしまう。

【0033】

次に、本実施形態の排気ガス浄化システムで用いる上記高反応性還元剤生成触媒1（HC改質触媒成分1a及びCO改質触媒成分1b）、上記 NO_x 浄化触媒及び上記 NO_2 生成触媒の構成成分について説明する。

上記高反応性還元剤生成触媒1に含まれる上記HC改質触媒成分1aは、Pd及び／又はPtと、アルミナ、アルカリ金属又はアルカリ土類金属及びこれらを任意に組合せたものとを含有する。この結果、上記HC改質触媒成分は、HCを部分酸化し主生成物としてCO及び H_2 を効率良く生成する。即ち、触媒活性種である上記Pd及び／又はPtが、排気ガス中のHC成分と酸素との部分酸化反応を促進し、代表的には、上述の（1）～（3）式に示す反応により H_2 、CO、 CO_2 、又は部分酸化した状態のHC（HC（O））が生成する。

【0034】

また、上記HC改質触媒成分1aは、本排気ガス浄化システム内部の空間速度や温度等の条件変動に素早く対応させるため、上記Pd及び／又はPtの含有量を0.1～50g/Lとすることが好ましい。Pd及び／又はPtの含有量が0.1g/L未満では十分な触媒活性が得られず、50g/Lを超えても触媒の添加量に見合った触媒活性が得られない。

更に、上記Pd及び／又はPtの酸化力を効果的に調節するため、上記アルカ

リ金属及び／又はアルカリ土類金属の含有量を5～100 g/Lとすることが好ましい。アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の含有量が5 g/L未満では十分な触媒活性の調節効果が得られず、100 g/Lを超えても触媒の添加量に見合った触媒活性が得られない。

更にまた、上記HC改質触媒成分1 aが、アルミナを含有するときは、Pd及び／又はPtの分散性が向上し、COとH₂の生成能が向上する。

【0035】

上記高反応性還元剤生成触媒1に含まれる上記CO改質触媒成分1 bには、ロジウム(Rh)及びジルコニウム酸化物を含有させることができる。この結果、CO改質触媒成分1 bは、HC及びCOと排気ガス中のH₂OからH₂を有効に生成できる。即ち、上記CO改質触媒成分1 bは、触媒活性種であるRh上で、好ましくは上流のHC改質触媒成分1 aのPd上で生成された部分酸化状態のHC(HC(O))、H₂O、CO及びH₂Oを反応させて、代表的には、上述の(4)～(9)式に示す反応により、H₂を生成させることが容易になる。

また、このCO改質触媒成分1 bには、Rh及びジルコニウム酸化物を含有させることができ、これにより、Rhの酸化による触媒性能の低下が抑制され易くなる。

【0036】

更に、上記CO改質触媒成分1 bは、本発明の排気ガス浄化システム内部の空間速度や温度等の条件変動に素早く対応するためには、Rhの含有量を0.1～50 g/L、ジルコニウム酸化物の含有量を10～300 g/Lとすることが好ましい。Rhの含有量が0.1 g/L未満では十分な触媒活性が得られにくく、50 g/Lを超えると触媒の添加量に見合った触媒活性が得られないことがある。また、ジルコニウム酸化物の含有量が10 g/L未満ではRhの触媒性能の改質効果が十分に得られないことがあり、300 g/Lを超えると触媒の添加量に見合った触媒活性が得られないことがある。

【0037】

更にまた、上記CO改質触媒成分1 bに含まれるジルコニウム酸化物としては、次式(A)



を満たす組成であるジルコニウム酸化物を用いることができる。なお、上記式 (A) 中の X は、Mg、Ca、Sr 又は Ba 及びこれらの任意の組合せにかかるアルカリ土類元素であり、原子数 a、b 及び c は、 $a = 0.01 \sim 0.5$ 、 $b = 0.5 \sim 0.99$ 、 $a + b \leq 1$ を満足することが好ましい。

【0038】

ジルコニウム酸化物の使用により、Rh の電子状態を好適な状態に維持できるため、 H_2 生成能をより向上できる。a が 0.01 未満ではジルコニウム酸化物に対する添加元素の改質効果が十分に得られないことがあり、0.5 を超えると耐熱性が悪化し、触媒の添加量に見合った触媒活性が得られないことがある。また、 $a + b > 1$ ではジルコニウム酸化物の構造安定性が低下し、添加元素が表面に析出し Rh の触媒活性が低下することがある。

【0039】

また、上記 CO 改質触媒成分 1 b における CO の水蒸気改質反応を促進させるため、上記 CO 改質触媒成分に Pd 及びセリウム (Ce) 酸化物を含有させることができる (図 6 の 1 b' 参照)。このとき、Pd の電子状態を好適な状態に維持し、HC、CO 及び排ガス中の H_2O より H_2 を高効率で生成させるため、Pd を $0.1 \sim 50 \text{ g/L}$ 、セリウム (Ce) 酸化物を $10 \sim 300 \text{ g/L}$ の割合で含有させることが好ましい。Pd の含有量が 0.1 g/L 未満では十分な触媒活性が得られないことがあり、 50 g/L を超えると触媒の添加量に見合った触媒活性が得られないことがある。また、Ce 酸化物の含有量が 10 g/L 未満では Pd の触媒性能である改質効果が十分に得られないことがあり、 300 g/L を超えると触媒の添加量に見合った触媒活性が得られないことがある。

【0040】

上記 NO_2 生成触媒には、触媒成分として白金 (Pt)、パラジウム (Pd) 又はロジウム (Rh) 及びこれらを任意に組合せた貴金属元素と、アルミナ、アルカリ金属又はアルカリ土類金属及びこれらを任意に組合せたものを用いることができる。

【0041】

上記NO_x浄化触媒2としては、例えば、Pt、Pd及びRhをアルミナに担持して成る触媒などを用いることができる。

なお、本実施形態では、HC及びCOを上記NO_x浄化触媒2の前で殆ど浄化処理できるため、上記NO_x浄化触媒2が必ずしもHC及びCO浄化性能を有する必要はない。

【0042】

以上のように、本実施形態では、触媒成分の組合せ及び配置を制御することにより、主に排気ガス成分からH₂を生成し、且つH₂の消費を抑制でき、従来は有効利用することが不可能であったH₂をNO_x浄化触媒に好適な還元剤として利用できる。具体的には、全還元剤量に対するH₂量(=H₂量/全還元剤量)が0.3以上であるときに、良好なNO_x浄化を実現できる。

【0043】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0044】

〔排気ガス浄化システムの構築〕

表1に示すように、HC改質触媒成分SX1～5、CO改質触媒成分SR1～12、高反応性還元剤生成触媒SRX1～5(HC改質触媒成分とCO改質触媒成分とを一体構造型としたもの)、NO₂生成触媒NO1～2、NO_x浄化触媒NR1及び比較例1の触媒TWC1をそれぞれ調製した。その後、これらを組合せて表2に示すように搭載し、排ガス浄化システムを構築した。なお、表2の搭載位置「1、2、3」は、エンジンから排気下流側に対し、それぞれ「前段、中段、後段」の位置を示している。

【0045】

(1) HC改質触媒成分の調製

(実施例1)

硝酸Pd水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末(粉末A)を得た。この粉末AのPd濃度は8

。0重量%であった。

粉末Aを750部と硝酸性アルミナゾル（固形分として20%）を1250部と純水500部を磁性ボールミルに投入し、1時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリーをコーゼライト質モノリス担体（0.8L、900セル/2ミル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、HC改質触媒成分SX1（コート層重量100g/L-担体）を得た。

【0046】

（実施例3～6）

Pd量を変えた以外は実施例1と同様の操作を繰り返し、HC改質触媒成分SX2～SX5を得た。

【0047】

（2）CO改質触媒成分の調製

（実施例2）

硝酸Rh水溶液をジルコニウム酸化物（ ZrO_2 ）粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Rh担持ジルコニウム酸化物粉末（粉末B）を得た。この粉末のRh濃度は6.0重量%であった。

粉末Bを1000部と硝酸性アルミナゾル（固形分として20%）を1250部と純水500部を磁性ボールミルに投入し、1時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリーをコーゼライト質モノリス担体（0.5L、900セル/2ミル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、CO改質触媒成分SR1（コート層重量125g/L-担体）を得た。

【0048】

（実施例7～10）

Rh量を変えた以外は、実施例2（SR1）と同様の操作を繰り返し、CO改質触媒成分SR2～SR5を得た。

【0049】

（実施例11～17）

更にアルカリ土類金属を添加した以外は、実施例 8 (SR 3) と同様の操作を繰り返し、CO 改質触媒成分 SR 6 ~ SR 1 2 を得た。

【0050】

(3) 高反応性還元剤生成触媒の調製 (一体構造型)

(実施例 1 8)

硝酸 Pd 水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中 400℃ で 1 時間焼成して、Pd 担持アルミナ粉末 (粉末 C) を得た。この粉末 C の Pd 濃度は 20.0 重量% であった。

粉末 C を 500 部と硝酸性アルミナゾル (固形分として 20%) を 500 部と純水 500 部を磁性ボールミルに投入し、1 時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリーをコージェライト質モノリス担体 (1.3 L、900 セル / 2 ミル) の排気ガス入口側 (1 / 3) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて 130℃ で乾燥した後、400℃ で 1 時間焼成し、図 6 に示す第一層部分に HC 改質触媒成分を担持させた (触媒 SX 6)。

【0051】

硝酸 Pd 水溶液をセリウム酸化物 (CeO_2) 粉末に含浸し、乾燥後空气中 400℃ で 1 時間焼成して、Pd 担持セリウム酸化物粉末 (粉末 D) を得た。この粉末の Pd 濃度は 20.0 重量% であった。

粉末 D を 500 部と硝酸性アルミナゾル (固形分として 20%) を 500 部と純水 500 部を磁性ボールミルに投入し、1 時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリーをコージェライト質モノリス担体 (触媒 SX 6) の排気ガス出口側 (2 / 3) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて 130℃ で乾燥した後、400℃ で 1 時間焼成し、図 6 に示す第 3 層部分に CO 改質触媒成分を担持させた (触媒 SR 1 3)。

【0052】

硝酸 Rh 水溶液をジルコニウム酸化物 (ZrO_2) 粉末に含浸し、乾燥後空气中 400℃ で 1 時間焼成して、Rh 担持ジルコニウム酸化物粉末 (粉末 E) を得た。この粉末の Rh 濃度は 20.0 重量% であった。

粉末 E を 500 部と硝酸性アルミナゾル (固形分として 20%) を 500 部と

純水 500 部を磁性ボールミルに投入し、1 時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリーをコージェライト質モノリス担体（触媒 S R 1 3）の排気ガス出口側（2 / 3）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて 130℃で乾燥した後、400℃で 1 時間焼成し、図 6 に示す第 2 層部分に CO 改質触媒成分を担持させ、高反応性還元剤生成触媒 S X R 1 を得た。

【0053】

（実施例 19 及び 20）

第 2 層部分の CO 改質触媒成分にアルカリ土類金属を加えた以外は、実施例 18 と同様の操作を繰り返し、高反応性還元剤生成触媒 S X R 2 及び S X R 3 を得た。

【0054】

（実施例 21 及び 22）

第 2 層部分の CO 改質触媒成分にアルカリ土類金属を加え、第 3 層部分の CO 改質触媒成分にジルコニウム酸化物を加えた以外は、実施例 18 と同様の操作を繰り返し、高反応性還元剤生成触媒 S X R 4 及び S X R 5 を得た。

【0055】

（4）NO₂ 生成触媒の調製

（実施例 23）

ジニトロジアンミン白金酸水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中 400℃で 1 時間焼成して、Pt 担持アルミナ粉末（粉末 F）を得た。この粉末 F の Pt 濃度は 5.0 重量%であった。

粉末 F を 1000 部と硝酸性アルミナゾル（固形分として 20%）を 1250 部と純水 500 部を磁性ボールミルに投入し、1 時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリーをコージェライト質モノリス担体（0.5 L、400 セル / 6 ミル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて 130℃で乾燥した後、400℃で 1 時間焼成し、コート層重量 125 g / L - 担体（触媒 F）を得た。

触媒 F に酢酸バリウム水溶液を含浸し、BaO として 35 g / L 担持した NO₂ 生成触媒 NO 1 を得た。

【0056】

(実施例 24)

Pd を加えた以外は、実施例 23 と同様の操作を繰り返し、 NO_2 生成触媒 NO_2 を得た。

【0057】

(5) NO_x 浄化触媒の調製

(実施例 25)

硝酸 Pd 水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中 400°C で 1 時間焼成して、Pd 担持アルミナ粉末 (粉末 G) を得た。この粉末の Pd 濃度は 5.0 重量%であった。

硝酸 Rh 水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中 400°C で 1 時間焼成して、Rh 担持アルミナ粉末 (粉末 H) を得た。この粉末の Rh 濃度は 3.0 重量%であった。

炭酸ランタンと炭酸バリウムと炭酸コバルトの混合物にクエン酸を加え、乾燥後 700°C で焼成し、粉末 (粉末 I) を得た。この粉末は金属原子比で $\text{La}/\text{Ba}/\text{Co} = 2/7/10$ であった。

粉末 G を 77 g、粉末 H を 12.9 g、粉末 I を 80.0 g、アルミナ粉末を 30.2 g、水 900 g を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを得た。粉碎時間を 1 時間とした。このスラリーをコーゼライト質モノリス担体 (1.3 L、400 セル/6 ミル) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて 130°C で乾燥した後、 400°C で 1 時間焼成し、コート層重量 90.1 g/L-担体 (触媒 I) を得た。

触媒 I に酢酸バリウム水溶液を含浸し、BaO として 35 g/L 担持した NO_x 浄化触媒 NR1 を得た。

【0058】

(6) 比較例 1 の触媒の調製

マニ三元触媒としては、貴金属としてパラジウムを用い、活性アルミナ上に担持したものをスラリー状にして、1.3 L のセラミックス製のハニカム担体にコーティングしたものをを用いた。この時にパラジウム量が 240 g/cf になるよ

うにし、触媒TWC1を得た。

【0059】

〔性能評価〕

実施例1～25及び比較例1の触媒仕様及び触媒構造を表1にまとめて示す。

また、実施例26～50及び比較例2では、上記実施例及び比較例で得られた触媒を表2に示すように搭載し、以下の評価条件でエミッション評価（LA-4）を行った。図1に使用した評価システムを、表2に評価結果（HC、CO及びNO_xの残存率）を示す。

【0060】

1. システム耐久評価

（耐久条件）

エンジン排気量	3000cc
燃料	日石ダッシュガソリン (Pb=0mg/usg, S=30ppm以下)
触媒入口ガス温度	650℃
耐久時間	100時間

【0061】

2. システム性能評価

（性能評価条件）

触媒容量	1: H ₂ 生成触媒 1.3L 2: NO _x 浄化触媒 1.3L
評価車両	日産自動車株式会社製 直噴1.8Lエンジン (60秒毎に一回5秒間、Z値を0.75まで変動させる制御)

【0062】

【表 1】

触媒仕様	触媒仕様	触媒構造			触媒仕様			
		第一層	第二層	第三層	Pd (g/L)	Pt (g/L)	Rh (g/L)	
実施例 1	SX 1	Pd/Al2O3	-	-	6.0	-	-	
実施例 2	SR 1	Rh/ZrO2	-	-	-	-	6.0	
実施例 3	SX 2	Pd/Al2O3	-	-	0.1	-	-	
実施例 4	SX 3	Pd/Al2O3	-	-	10.0	-	-	
実施例 5	SX 4	Pd/Al2O3	-	-	40.0	-	-	
実施例 6	SX 5	Pd/Al2O3	-	-	55.0	-	-	
実施例 7	SR 2	Rh/ZrO2	-	-	-	-	0.1	
実施例 8	SR 3	Rh/ZrO2	-	-	-	-	10.0	
実施例 9	SR 4	Rh/ZrO2	-	-	-	-	40.0	
実施例 10	SR 5	Rh/ZrO2	-	-	-	-	55.0	
実施例 11	SR 6	Rh/CaO. 1ZrO. 9O2	-	-	-	-	10.0	
実施例 12	SR 7	Rh/CaO. 2ZrO. 8O2	-	-	-	-	10.0	
実施例 13	SR 8	Rh/CaO. 5ZrO. 5O2	-	-	-	-	10.0	
実施例 14	SR 9	Rh/MgO. 1ZrO. 9O2	-	-	-	-	10.0	
実施例 15	SR 10	Rh/SrO. 1ZrO. 9O2	-	-	-	-	10.0	
実施例 16	SR 11	Rh/BaO. 1ZrO. 9O2	-	-	-	-	10.0	
実施例 17	SR 12	Rh/CaO. 1MgO. 1ZrO. 8O2	-	-	-	-	10.0	
実施例 18	SXR 1	Pd/Al2O3	Rh/ZrO2	Pd/CeO2	10.0	-	5.0	
実施例 19	SXR 2	Pd/Al2O3	Rh/CaO. 1ZrO. 9O2	Pd/CeO2	10.0	-	10.0	
実施例 20	SXR 3	Pd/Al2O3	Rh/MgO. 1ZrO. 9O2	Pd/CeO2	10.0	-	30.0	
実施例 21	SXR 4	Pd/Al2O3	Rh/SrO. 1ZrO. 9O2	Pd/ZrO. 2CeO. 8O2	10.0	-	10.0	
実施例 22	SXR 5	Pd/Al2O3	Rh/BaO. 1ZrO. 9O2	Pd/ZrO. 5CeO. 5O2	10.0	-	10.0	
実施例 23	NO 1	Pt/Al2O3+8a	-	-	-	5.0	-	
実施例 24	NO 2	Pt-Pd/Al2O3+8a	-	-	5.0	5.0	-	
実施例 25	NR 1	Pt-Pd-Rh/Al2O3	-	-	3.9	-	0.4	
比較例 1	TWC 1	Pd/Al2O3	-	-	8.5	-	-	

【0063】

【表 2】

	1 触媒仕様	搭載位置		残存率 (%)		
		2 触媒仕様	3 触媒仕様	HC	CO	NO _x
実施例 26	SX1	SR1	NR1	1.3	1.9	2.4
実施例 27	SX1	SR2	NR1	1.2	1.8	2.2
実施例 28	SX1	SR3	NR1	1.1	1.7	2.1
実施例 29	SX1	SR4	NR1	1.1	1.8	1.9
実施例 30	SX1	SR5	NR1	1.2	1.8	2.0
実施例 31	SX1	SR6	NR1	1.2	1.7	2.0
実施例 32	SX1	SR7	NR1	1.2	1.8	2.1
実施例 33	SX1	SR8	NR1	1.2	1.7	1.9
実施例 34	SX1	SR9	NR1	1.3	1.6	2.1
実施例 35	SX1	SR10	NR1	1.3	1.6	2.2
実施例 36	SX1	SR11	NR1	1.2	1.7	2.0
実施例 37	SX1	SR12	NR1	1.2	1.8	2.1
実施例 38	SX2	SR6	NR1	1.1	1.9	1.9
実施例 39	SX3	SR6	NR1	1.1	1.8	1.9
実施例 40	SX4	SR6	NR1	1.1	1.8	2.0
実施例 41	SX5	SR6	NR1	1.2	1.8	2.0
実施例 42	SXR1	—	NR1	1.1	1.9	2.1
実施例 43	SXR2	—	NR1	1.2	1.8	2.1
実施例 44	SXR3	—	NR1	1.3	1.8	2.2
実施例 45	SXR4	—	NR1	4.2	7.1	7.3
実施例 46	SXR5	—	NR1	1.2	1.8	2.1
実施例 47	SXR1	SR1	NR1	1.1	1.9	1.9
実施例 48	SXR2	SR6	NR1	1.1	1.8	1.9
実施例 49	SXR3	NO1	NR1	1.1	1.8	2.0
実施例 50	SXR4	NO2	NR1	1.2	1.8	2.0
比較例 2	TWC1	—	—	4.2	7.1	7.3

【0064】

以上、本発明を好適実施例及び比較例により詳細に説明したが、表 2 に示すように比較例に比べ実施例は触媒活性が高く、HC、CO 及び NO_x の残存率が低いことから優れた排気ガス浄化性能を示すことがわかる。

また、図 4 に示すように、従来の三元触媒（比較例 2）及び実施例 26 の LA 4 モードにおける H₂ 生成挙動を比較すると、実施例の方が、H₂ 生成量が多い

ことが分かる。

【0065】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、NO_x浄化触媒の上流に所定のHC改質触媒成分とCO改質触媒成分とを含有する特定の高反応性還元剤生成触媒を配置し、排気ガス成分(HC、CO、H₂O及びO₂)から生成した高反応性の還元剤、代表的には水素(H₂)をNO_x浄化触媒に供給することとしたため、酸素過剰で走行することによる燃費向上効果を十分に享有でき、且つHC及びCO成分、特にエンジン始動直後の低温時であってもNO_x浄化に適した還元剤を生成・供給して、排気ガス成分を効率良く浄化できるシステム及びこれに用いる排気ガス浄化触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の排気ガス浄化システムの一実施形態を示すシステム構成図である。

【図2】

本発明の排気ガス浄化システムにおける各触媒の作用・反応プロセスの概要を示す図である。

【図3】

H₂生成可能な触媒及びH₂生成不可能な触媒の成分構成を示す断面図である。

【図4】

実施例及び比較例のH₂生成挙動を比較したグラフである。

【図5】

本発明の高反応性還元剤生成触媒における触媒の配置構造の一例を示す断面図である。

【図6】

本発明の高反応性還元剤生成触媒における触媒の配置構造の他の例を示す断面図である。

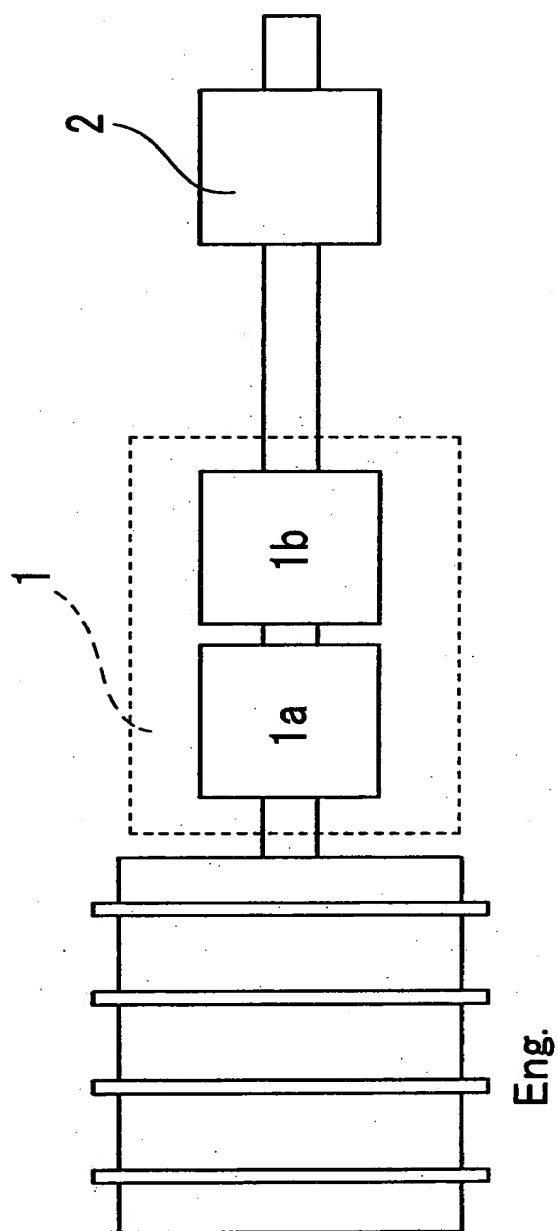
【符号の説明】

- 1 高反応性還元剤生成触媒
- 1 a HC改質触媒成分
- 1 b CO改質触媒成分
- 1 b' CO改質触媒成分
- 2 NO_x浄化触媒

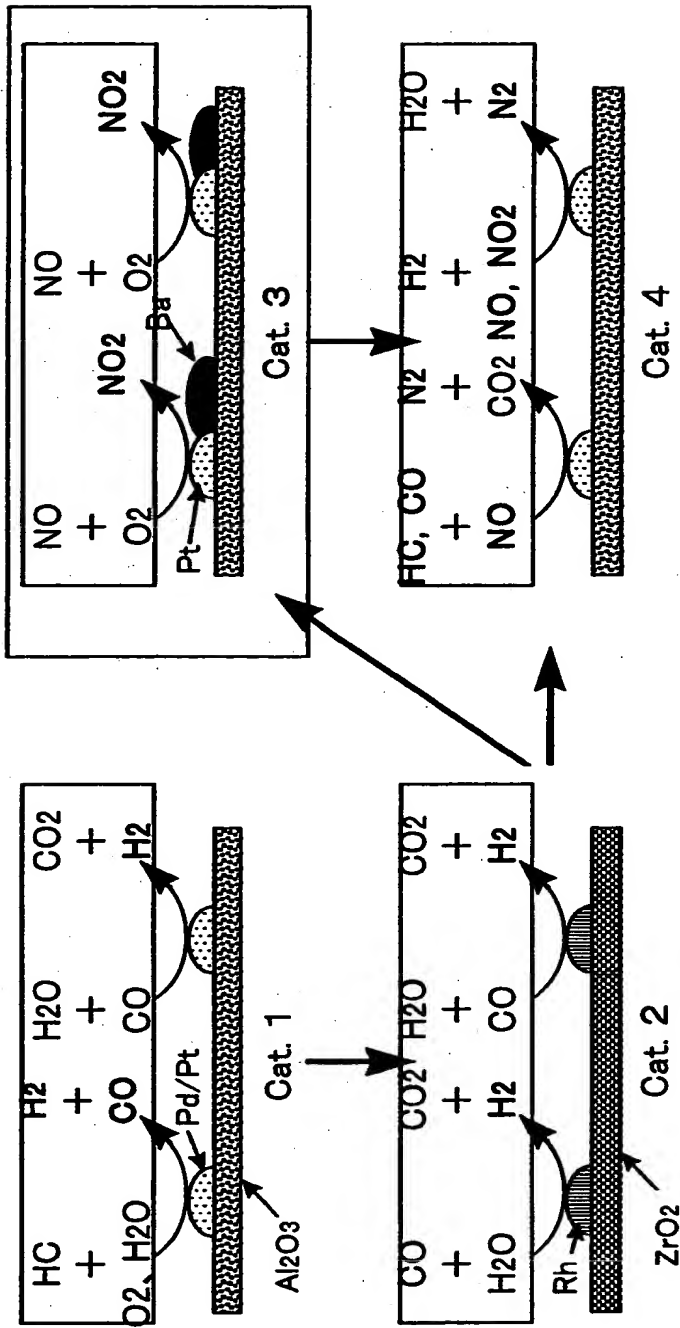
【書類名】

図面

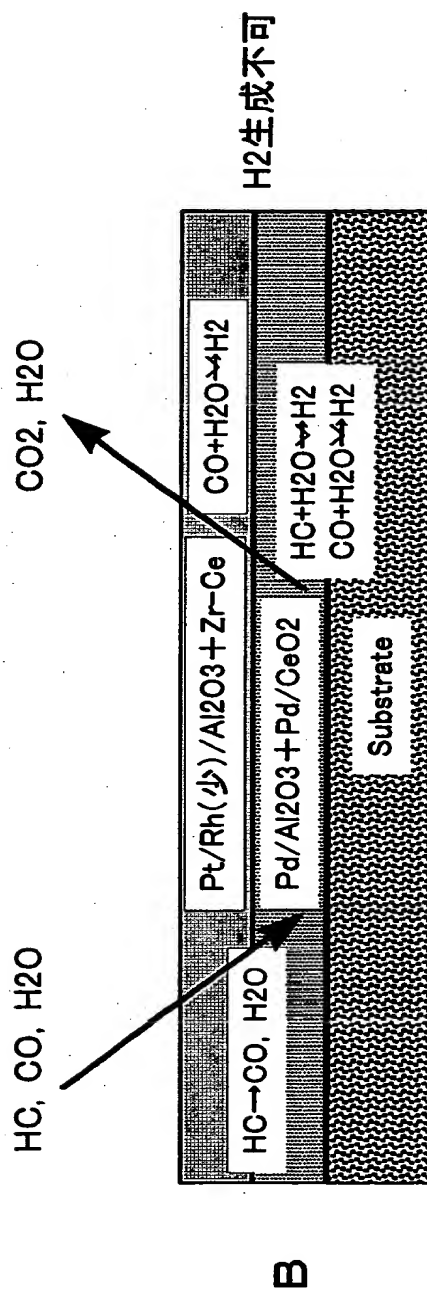
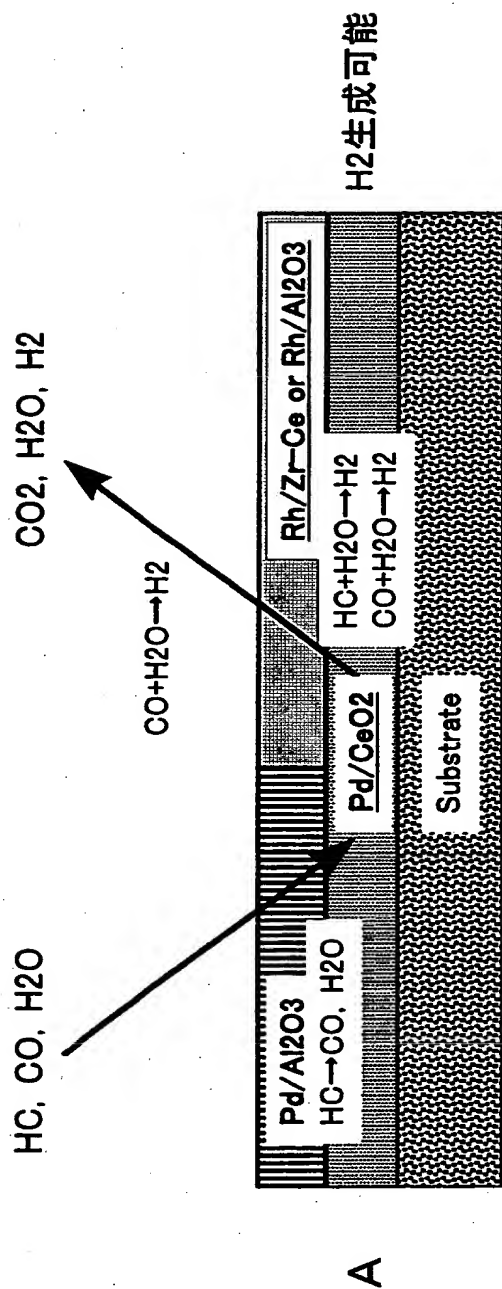
【図 1】



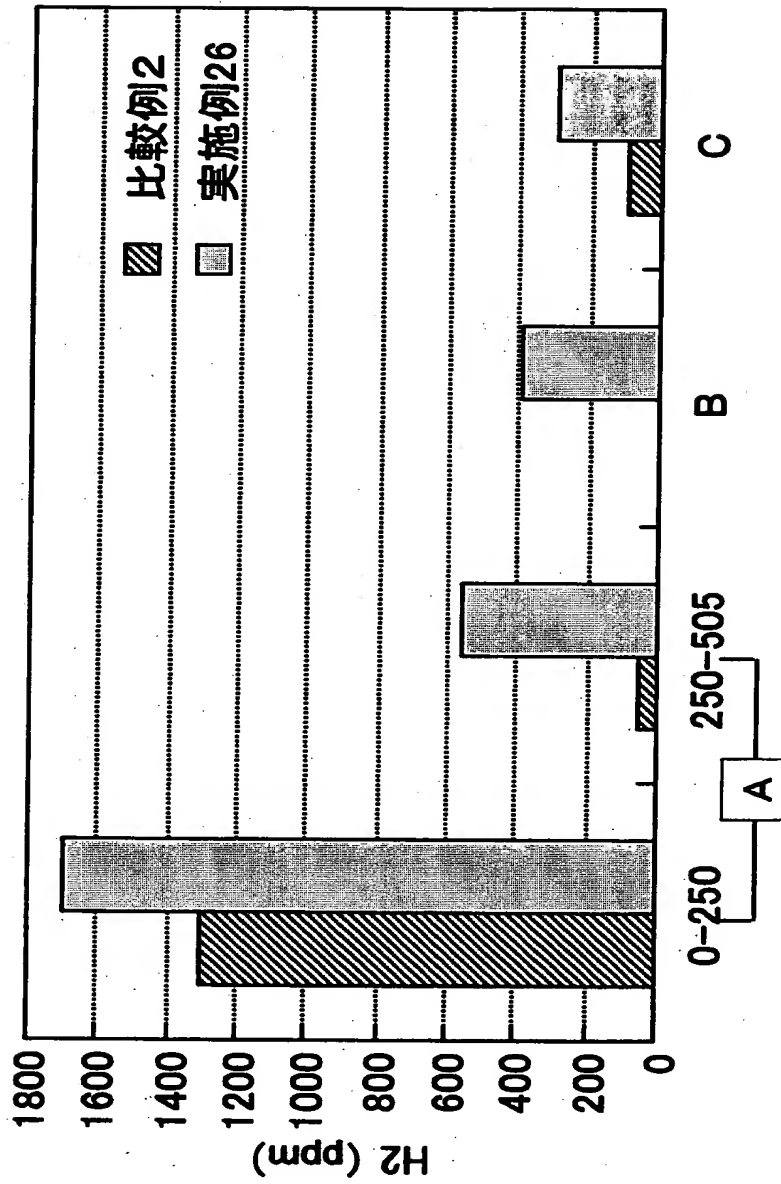
【図 2】



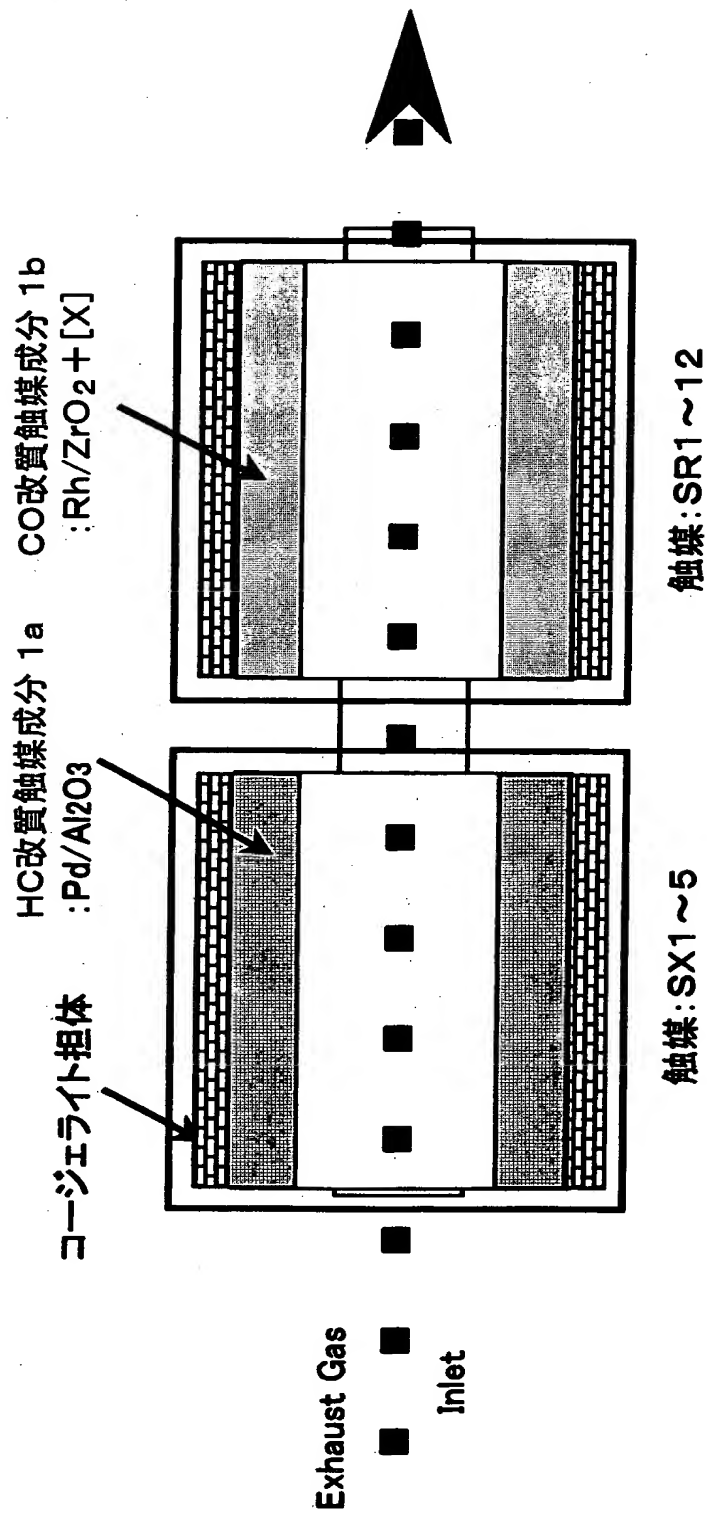
【图 3】



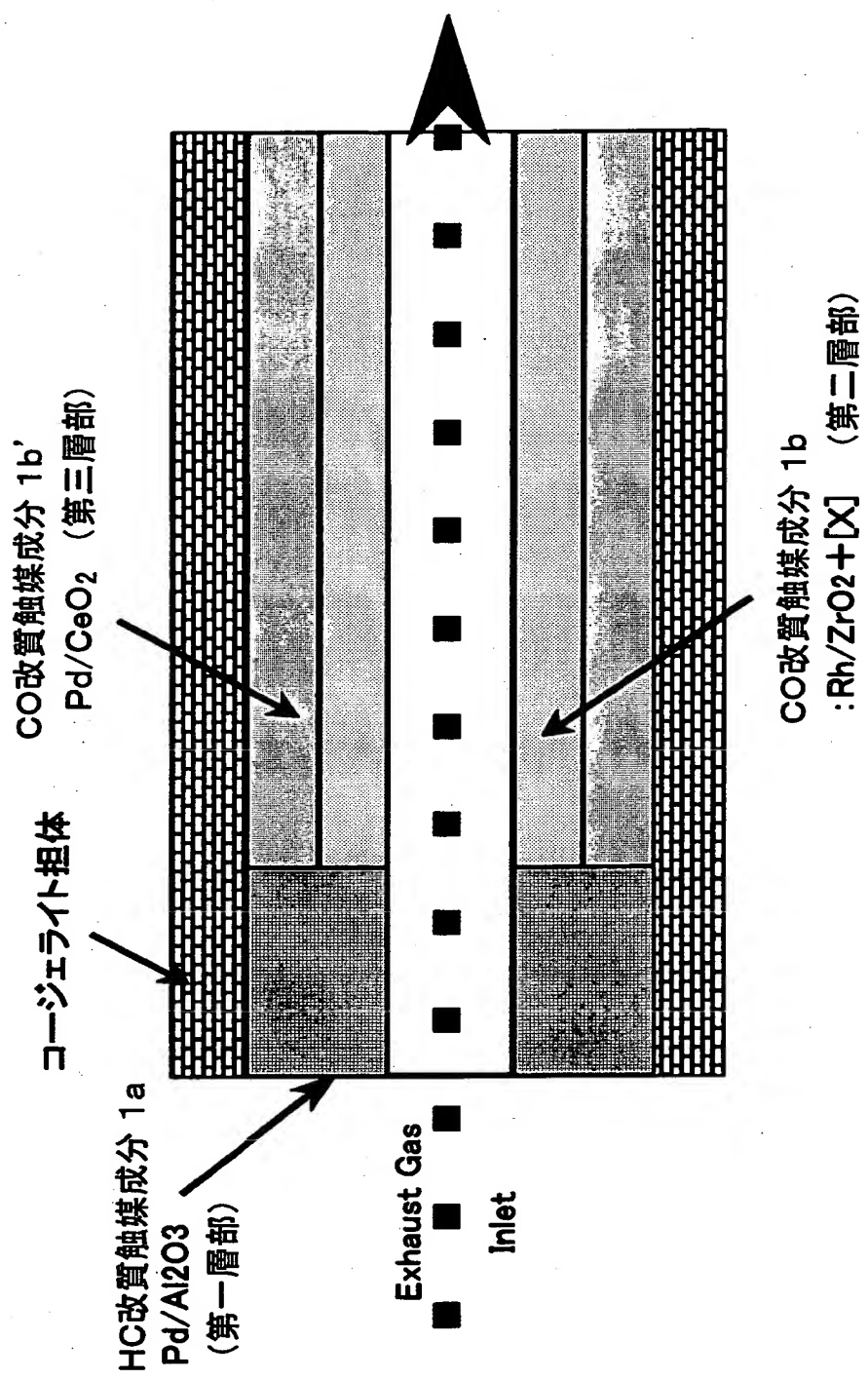
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素過剰で走行することによる燃費向上効果を十分に享有でき、且つ HC 及び CO 成分、特にエンジン始動直後の低温時であっても NO_x 浄化に適した還元剤を生成・供給して、排気ガス成分を効率良く浄化できるシステム及びこれに用いる排気ガス浄化触媒を提供すること。

【解決手段】 エンジンのガス通路に、高反応性還元剤生成触媒 1 及び NO_x 浄化触媒 2 を配置した排気ガス浄化システムとする。上記高反応性還元剤生成触媒 1 が、上記ガス通路の上流側に HC 改質触媒成分 1 a を、下流側に CO 改質触媒成分 1 b を有する排気ガス浄化システムとする。上記 NO_x 浄化触媒 2 の上流側に NO₂ 生成触媒を備える。

上記 HC 改質触媒成分 1 a としてパラジウム及び／又は白金と、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属などを含有し、パラジウム及び／又は白金を 0.1～50 g/L、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を 5～100 g/L 含有する。上記 CO 改質触媒成分 1 b としてロジウムを 0.1～50 g/L、ジルコニア酸化物を 10～300 g/L 含有する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
氏 名	日産自動車株式会社